

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/106147 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: B29C 67/00,
B01J 2/00 // B29K 31/00

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PFEIFER, Rolf
[DE/DE]; Am Nohl 9, 89173 Lonsee (DE). SHEN, Jialin
[DE/DE]; Nelly-Sachs-Strasse 46, 89134 Blaustein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/02012

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Juni 2003 (16.06.2003)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

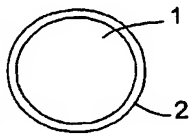
(30) Angaben zur Priorität:
102 27 224.7 18. Juni 2002 (18.06.2002) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): DAIMLERCHRYSLER AG [DE/DE]; Epplestrasse
225, 70567 Stuttgart (DE).

(54) Title: GRANULAR MATERIAL FOR 3D BINDER PRINTING, PRODUCTION METHOD AND USES THEREFOR

(54) Bezeichnung: GRANULAT FÜR 3D-BINDERDRUCK, HERSTELLUNGSVERFAHREN UND ANWENDUNGEN DAFÜR



(57) Abstract: The invention relates to a granular material for 3D binder printing, said granular material consisting of particles provided with an externally non-polar surface layer (2). The invention also relates to a method for producing a granular material for 3D binder printing, whereby a surface layer (2) having a non-polar outer side is applied to initial particles (1), and to a method for producing an object consisting of the inventive granular material, according to which a layer of the inventive granular material is applied to a base, and pre-determined regions (3) of said layer are moistened with a binding fluid, said binding fluid being

selected from fluids in which a surface layer of the particles of the granular material is soluble. The invention further relates to objects consisting of interconnected particles of the inventive granular material. The invention enables a very precise printing process.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Granulat für 3D-Binderdruck besteht aus Partikeln, die mit einer äusserlich unpolaren Oberflächenschicht (2) versehen sind. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Granulats, für den 3D-Binderdruck, bei dem auf Ausgangspartikel (1) eine Oberflächenschicht (2) mit nicht polarer Aussenfläche aufgebracht wird, bzw. ein Verfahren zum Herstellen eines Gegenstandes aus einem erfindungsgemässen Granulat, mit den Schritten: Ausbringen einer Schicht des erfindungsgemässen Granulats auf eine Unterlage; Befeuchten vorgegebener Bereiche (3) der Schicht mit einer Binderflüssigkeit; wobei eine Binderflüssigkeit unter Flüssigkeiten ausgewählt wird, in denen eine Oberflächenschicht der Partikel des Granulats löslich ist. Zur Erfindung gehören weiterhin Gegenstände aus miteinander verbundenen erfindungsgemässen Granulatpartikeln. Die Erfindung ermöglicht ein sehr exaktes Drucken.

WO 03/106147 A1

Granulat für 3D-Binderdruck, Herstellungsverfahren
und Anwendungen dafür

- 5 Die Erfindung betrifft ein Granulat für 3D-Binderdruck, ein Verfahren zu dessen Herstellung, ein 3D-Binderdruckverfahren sowie einen mit dem Granulat oder dem Druckverfahren herstellbaren Gegenstand.
- 10 3D-Binderdruckverfahren sind Verfahren zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen aus einem Granulat, bei denen eine Schicht des Granulats auf einer Unterlage ausgebracht und dann in vorgegebenen Bereichen, die jeweils einer Schicht eines zu erzeugenden Gegenstands entsprechen, mit einer Bin-
- 15 derflüssigkeit befeuchtet wird. Diese Schritte werden so oft wiederholt, bis ein vorgegebener dreidimensionaler Gegenstand vollständig aus verbundenen Granulatpartikeln aufgebaut ist. Danach wird er Überschuss an Granulatpartikeln entfernt und er Gegenstand entnommen. Bei einem ersten Typ dieser Verfah-
- 20 ren werden die Granulatpartikel in den befeuchteten Bereichen von der Binderflüssigkeit oberflächlich angelöst, und das anschließende Verdampfen der Binderflüssigkeit führt unmittelbar zu einem Aneinanderhaften der Granulatpartikel in ihren Randbereichen, indem diese miteinander verschmelzen. Bei ei-
- 25 nem zweiten Typ dieser Verfahren wird eine Binderflüssigkeit eingesetzt, die beim Trocknen in den befeuchteten Bereichen zurückbleibende Hilfsstoffe enthält, die ein Verbinden der befeuchteten Granulatpartikel miteinander durch anschließendes Anschmelzen oder Sintern ermöglichen.

3D-Binderdruckverfahren insbesondere des ersten Typs sind aus den europäischen Patenten EP 0 644 809 B1, EP 0 686 067 B1 sowie der europäischen Patentanmeldung EP 1 099 534 A2 bekannt.

5

Binderdruckverfahren, die eine Verbindung der Granulatpartikel durch Anlösen mit der Binderflüssigkeit bewirken, haben den Nachteil, dass der fertige Gegenstand eine deutliche Schrumpfung gegenüber dem ursprünglich mit der Binderflüssigkeit befeuchteten Bereich der Granulatschicht aufweist. Der Grund hierfür ist, dass einander berührende angelöste Partikel unter dem Einfluss ihrer Oberflächenspannung enger zusammenrücken, so dass nach dem Trocknen der Binderflüssigkeit eine dichtere Packung als zuvor vorliegt. Dieser Effekt ist nicht ohne weiteres zu unterdrücken, er ist auch in gewissem Umfang notwendig, um einen hinreichend festen Zusammenhalt der Partikel im fertigen Gegenstand zu erzielen. Eine schwerwiegende nachteilige Folge dieses Effekts ist jedoch, dass bei einem mit einem solchen Verfahren hergestellten Gegenstand, der eine bestimmte maximale Größe überschreitet, die Schrumpfung während des Trocknungsprozesses zur Rissbildung führt.

Um dieses Problem zu bekämpfen, sind Binderdruckverfahren entwickelt worden, bei denen die Binderflüssigkeit Zusätze enthält, die in den befeuchteten Bereichen der Schicht nach Trocknen der Flüssigkeit zurückbleiben und die es ermöglichen, die Partikel in den befeuchteten Bereichen zu verbinden, indem die gesamte bearbeitete Pulvermasse einschließlich der nicht befeuchteten Bereiche so erhitzt wird, dass die Partikel in den befeuchteten Bereichen unter dem Einfluss des Sinterhilfsmittels sintern, die unbefeuchtet gebliebenen Partikel jedoch nicht.

Ein Problem dieser Technik ist, dass die verwendeten Sinterhilfsmittel im allgemeinen mineralischer Natur sind und in der Binderflüssigkeit allenfalls dispergierbar, aber nicht

löslich sind und daher einen erheblichen Verschleiß der zum Befeuchten des Granulats eingesetzten Spritzdüsen verursachen.

- 5 Ein weiteres Problem der bekannten Binderdruckverfahren ist, dass infolge von Agglomeration der verwendeten Granulate mit ihnen hergestellte Gegenstände dazu neigen, einen ungleichmäßigen, rauhen Oberflächenverlauf aufzuweisen, der dem Verlauf der befeuchteten Bereiche nicht exakt entspricht.

10

Aufgabe der Erfindung ist, ein Granulat für den 3D-Binderdruck anzugeben, das einen oder mehrere der oben aufgeführten Nachteile vermeidet, sowie ein Herstellungsverfahren und Anwendungen eines solchen Granulats aufzuzeigen.

15

Die Aufgabe wird zum einen gelöst durch ein Granulat mit den Merkmalen des Anspruchs 1.

20

Die außen unpolare Oberflächenschicht dieses Granulats verhindert oder reduziert zumindest den Aufbau von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Granulatpartikeln sowohl unmittelbar als auch über an der Oberfläche der Partikel adsorbierte Wassermoleküle und reduziert so deutlich die Agglomeration. So können aus dem erfindungsgemäßen Granulat Gegenstände mit

25 glatterer Oberfläche als mit einem herkömmlichen Granulat hergestellt werden, oder bei gleicher Partikelgröße wie bei einem herkömmlichen Granulat können Gegenstände mit feineren, detailreicheren Strukturen hergestellt werden.

30

Einer ersten bevorzugten Ausgestaltung zufolge besteht die Oberflächenschicht aus einem Polymermaterial. Die vorteilhaften Wirkungen einer solchen Oberflächenschicht können von zweierlei Art sein. Wenn ein solches Polymermaterial, das aus Monomeren mit polaren und unpolaren Gruppen aufgebaut ist,

35 auf einem polaren Granulatsubstrat aufgebracht wird, neigen dessen polare Gruppen dazu, sich der Oberfläche der Granulatteilchen zuzuwenden, während die unpolaren Gruppen nach außen

gekehrt sind. Wenn die Dicke der Polymerschicht eine Monolage der Monomeren nicht überschreitet, so dass die nach außen gekehrten unpolaren Gruppen die Außenfläche der Oberflächenschicht bilden, wird ein Granulat mit sehr geringer Neigung zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbildung bzw. zur Anlagerung von Wasser erhalten.

Wenn die Oberflächenschicht dicker ist, kann je nach Art des verwendeten Polymermaterials immer noch eine hochgradig unpolare, wasserabweisende Oberfläche erhalten werden, doch kommt hier noch eine zweite, von der Polarität der Oberflächenschicht unabhängige Nutzwirkung hinzu. Aufgrund unterschiedlicher chemisch-physikalischer Eigenschaften der Oberflächenschicht und des darunter liegenden Materials ist es nämlich möglich, die zum Herstellen eines festen Gegenstandes aus dem Granulat erforderliche teilweise Verschmelzung der Partikel auf die Oberflächenschicht zu beschränken und so in Abhängigkeit vom Verhältnis der Dicke der Oberflächenschicht zum darunterliegenden Material die Schrumpfung des Granulats zu begrenzen.

Hierfür haben sich Dicken der Oberflächenschicht im Bereich von 0,1 bis 10 % des mittleren Partikelradius als geeignet erwiesen.

Als Polymermaterial für eine solche Oberflächenschicht haben sich insbesondere Polyvinylbutyrale als geeignet erwiesen.

Einer zweiten Ausgestaltung zufolge besteht die Oberflächenschicht des Granulats aus Tensid. Tenside sind allgemein dadurch gekennzeichnet, dass sie polare und unpolare Gruppen in einem Molekül vereinen, so dass sie in der Lage sind, die Lösung von unpolaren Substanzen in polaren Lösungsmitteln oder umgekehrt zu vermitteln, indem jeweils die polare Gruppe sich an der polaren Substanz und die unpolare Gruppe an der unpolaren Substanz anlagert. Auch hier entspricht die Dicke der Tensidschicht möglichst genau einer Monolage, so dass die po-

laren Gruppen der Tensidmoleküle möglichst sämtliche zum Innern der Partikel gerichtet sind, die unpolaren aber nach außen, und so die unpolare Außenfläche des Granulats bilden.

- 5 Die Tensidschicht könnte zwar unmittelbar auf einem homogenen Kern der Granulatpartikel aufgebracht sein, bevorzugt ist jedoch, sie auf einer Zwischenschicht aus Polymermaterial aufzubringen. Selbstverständlich sollte diese Zwischenschicht eine polare Außenfläche aufweisen.

10

Tensid und Zwischenschicht sind zweckmäßigerweise so gewählt, dass ein Lösungsmittel existiert, in welchem das Tensid löslich ist, die Zwischenschicht jedoch nicht. So ist es möglich, die Tensidschicht aufzubringen, indem die mit der Zwischenschicht versehenen Partikel mit einer Lösung des Tensids
15 in Kontakt gebracht werden und durch Verdampfen des Lösungsmittels getrocknet werden.

20

Bevorzugte Materialien für die Zwischenschicht sind die Polyvinylpyrolidone.

25

Bei beiden oben erläuterten Ausgestaltungen ist bevorzugt, dass die Partikel einen Kern aus Metall, Keramik oder Polymermaterial aufweisen. Ein Polymermaterial für den Kern sollte zweckmäßigerweise so gewählt sein, dass ein Lösungsmittel existiert, welches die Oberflächenschicht - und, sofern vorhanden, die Zwischenschicht - löst, nicht aber den Kern. Ein solches Lösungsmittel kann in einem anschließenden 3D-Binderdruckverfahren als Binderflüssigkeit verwendet werden.
30 Diese Binderflüssigkeit löst zwar die den Kern umgebenden Schichten an und ermöglicht so ein Verschmelzen der Schichten benachbarter Partikel, da sie aber den Kern selbst nicht angreift, ist die durch die Verschmelzung verursachte Schrumpfung auf ein Maß reduziert, das proportional zum Verhältnis
35 des Radius des Kerns zur Dicke der Oberflächenschicht und gegebenenfalls der Zwischenschicht ist.

Die Aufgabe wird ferner gelöst durch ein Herstellungsverfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 14.

5 Die Oberflächenschicht mit unpolarer Außenfläche wird vorzugsweise hergestellt, indem die Partikel des Granulats mit einer Lösung in Kontakt gebracht werden, die das Material der Oberflächenschicht in einem ersten Lösungsmittel gelöster Form enthält, und die Partikel durch Verdampfen des Lösungsmittels getrocknet werden.

10

Wenn eine Zwischenschicht erzeugt werden soll, werden die Partikel noch vor Abscheiden der Oberflächenschicht mit einer Lösung in Kontakt gebracht, die Material einer Zwischenschicht in einem zweiten Lösungsmittel gelöster Form enthält, und in gleicher Weise wie oben behandelt.

15

Indem das erste Lösungsmittel so gewählt wird, dass es das Material der Zwischenschicht nicht löst, wird gewährleistet, dass die Zwischenschicht beim Erzeugen der Oberflächenschicht unverseht bleibt.

20

Ein 3D-Binderdruckverfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass die verwendete Binderflüssigkeit unter Flüssigkeiten gewählt wird, in denen eine Oberflächenschicht der Partikel des verwendeten Granulats löslich ist, ein Kern der Partikel jedoch nicht. Wenn eine Zwischenschicht vorhanden ist, ist die Binderflüssigkeit vorzugsweise so gewählt, dass sie diese und die Oberflächenschicht löst. Da eine im wesentlichen feststofffreie Binderflüssigkeit verwendet werden kann, wird die Lebensdauer der zum Aufbringen der Binderflüssigkeit auf das Granulat verwendeten Düsen erhöht.

25

30

Weitere Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen mit Bezug auf die beigefügten Figuren. Es zeigen:

35

- Fig. 1 einen schematischen Schnitt durch einen Granulatpartikel gemäß einer ersten Ausgestaltung der Erfindung;
Fig. 2 einen schematischen Schnitt durch eine Schicht eines
5 mit dem Granulat aus Fig. 1 hergestellten Gegenstands;
Fig. 3 einen schematischen Schnitt durch einen Granulatpartikel gemäß einer zweiten Ausgestaltung der Erfindung; und
10 Fig. 4 einen schematischen Schnitt durch eine Schicht eines aus Granulatpartikeln gemäß Fig. 3 hergestellten Gegenstands.

Fig. 1 zeigt einen Granulatpartikel gemäß einer ersten Ausgestaltung der Erfindung in einem schematischen Schnitt. Der
15 Partikel ist als Kugel dargestellt, es versteht sich jedoch, dass er auch von der Kugelform abweichende Gestalt, etwa ellipsoidisch oder unregelmäßig, haben kann. Der Partikel hat einen Kern 1, z.B. aus Metall, Keramik oder einem alkoholbeständigen Polymermaterial wie etwa Polymethylmethacrylat
20 (PMMA), der von einer Oberflächenschicht 2 umgeben ist. Als Material für die Oberflächenschicht ist ein Polyvinylbutyral bevorzugt, da dieses Material eine stark wasserabweisende, unpolare Außenfläche ausbildet. Geeignete Polyvinylbutyrale werden unter der Bezeichnung Pioloform von der Fa. Wacker Polymer Systems vertrieben; bevorzugt ist Pioloform BN18.
25

Die Oberflächenschicht wird erzeugt durch Lösen des Pioloform in einem Alkohol wie Ethanol, Isopropanol, n-Butanol usw. oder einem Alkoholgemisch, Aufbringen der Lösung auf die Partikel des Granulats und Trocknen der Partikel. Zu diesem
30 Zweck wird Granulat in einem Wirbelbett durch einen Heißluftstrom fluidisiert und gleichzeitig mit der Lösung besprüht.

Tropfen der Lösung, die auf Granulatpartikel stoßen, verdunsteten in diesem Heißluftstrom, wodurch sich das gelöste Pioloform an ihnen niederschlägt und die Oberflächenschicht bildet. Die resultierende Schichtdicke ist anhand der Konzentration der verwendeten Lösung und Dauer der Behandlung steuerbar.

Zum Erzeugen eines Gegenstandes aus Partikeln des in Fig. 1 gezeigten Typs wird eine Schicht aus derartigen Partikeln auf einer Unterlage ausgebracht und von oben mit einer Binderflüssigkeit gemäß einem vorgegebenen Muster besprüht. Zum Besprühen kann ein Gerät ähnlich einem allgemein bekannten Tintenstrahldrucker eingesetzt werden; derartige Geräte sind in den eingangs genannten europäischen Patentschriften beschrieben und werden hier nicht näher erläutert.

Als Binderflüssigkeit sind die gleichen Alkohole geeignet, die auch zum Abscheiden der Oberflächenschicht eingesetzt wurden. Zum Einstellen einer gewünschten Viskosität der Binderflüssigkeit kann z.B. Glykol zugesetzt werden.

Durch Besprühen von Teilen der Granulatschicht mit der Binderflüssigkeit wird die Oberflächenschicht 2 angelöst, nicht aber der davon eingeschlossene Kern 1. Das Ergebnis ist in Fig. 2 gezeigt, die schematisch einen Schnitt durch eine Granulatschicht nach Aufbringen und Trocknen der Binderflüssigkeit zeigt. In einem Bereich 3 der Schicht, in welchem die Kerne 1' der Granulatpartikel durch Schraffur hervorgehoben sind, sind die Oberflächenschichten 2' der Partikel untereinander verschmolzen, so dass die Partikel einen zusammenhängenden Körper bilden. In der nicht von der Binderflüssigkeit getroffenen Umgebung des Bereichs 3 sind die Partikel unverändert.

Durch wiederholtes Aufbringen einer Schicht frischen Granulats auf die in Fig. 2 gezeigte Schicht und Befeuchten von Bereichen der neuen Schichten mit Binderflüssigkeit nach ei-

nem vorgegebenen Muster, das von Schicht zu Schicht unterschiedlich sein kann, wird schließlich ein zusammenhängender Körper aus verschmolzenen Granulatpartikeln erhalten, der nur noch von den umgebenden, unverschmolzen gebliebenen Partikeln befreit werden muss.

Da der als Binderflüssigkeit verwendete Alkohol die Kerne der Partikel nicht löst, bleibt deren ursprüngliche Gestalt im fertigen Gegenstand unverändert erhalten, so dass die Schrumpfung des fertigen Gegenstandes nicht stärker sein kann als das Verhältnis der Dicke der Oberflächenschicht 2 zu einem mittleren Radius der Kerne der Partikel. Diese Dicke kann z.B. $0,5\text{ }\mu\text{m}$ bei einem mittleren Radius von ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ betragen.

Die unpolare Natur der Außenflächen der Partikel verhindert eine Agglomeration der Partikel vor dem Anlösen ihrer Oberflächenschicht und gewährleistet so gleichmäßige Zwischenräume zwischen den unverbundenen Partikeln und entsprechend auch eine gleichmäßige Ausbreitung von aufgespritzter Binderflüssigkeit. Die Oberflächen des erhaltenen Gegenstandes sind daher gleichmäßig glatt und folgen genau dem vorgegebenen Muster der Verteilung der Binderflüssigkeit.

Fig. 3 zeigt einen schematischen Schnitt durch einen Partikel eines erfindungsgemäßen Granulats gemäß einer zweiten Ausgestaltung der Erfindung. Der Partikel verfügt wiederum über einen Kern 1 aus Keramik, Metall oder Polymermaterial und eine Oberflächenschicht 2. Die Oberflächenschicht 2 besteht, anders als beim Partikel der Fig. 1, nicht aus einem Polymermaterial, sondern es handelt sich um eine Monolage eines Tensids. Bei diesem Tensid kann es sich um ein beliebiges aus dem Gebiet der Wasch-, Reinigungs- oder Körperpflegemittel bekanntes Tensid wie etwa Natriumlaurylsulfat, ein Betain oder dergleichen handeln.

Zwischen der Oberflächenschicht 2 und dem Kern 1 befindet sich eine Zwischenschicht 4 aus einem Polymermaterial. Dieses Polymermaterial kann wie beim ersten Ausführungsbeispiel ein Polyvinylbutyral wie Pioloform sein, es kommen jedoch auch
5 andere Klassen von Polymeren wie etwa Polyvinylpyrrolidone, insbesondere die von der Fa. BASF unter den Handelsnamen Luviskol und Luvitec vertriebenen Materialien, sowie ein von der Belland AG unter der Bezeichnung Bellac vertriebenes Acrylpolymer in Betracht.

10

Die Zwischenschicht 4 hat eine Dicke in der Größenordnung von 0,1 bis 10 % des mittleren Radius der Partikel, d.h. bei einem mittleren Partikeldurchmesser von ca. 20 µm kann die Schichtdicke z.B. zweckmäßig 0,5 µm betragen. Eine solche
15 Schicht ist um ein Vielfaches dicker als eine Monolage, das Ausmaß der Polarität der Außenfläche der Zwischenschicht 4 ist daher nicht durch Polarität oder Unpolarität des Materials des Kerns 1 bestimmt, sondern durch die intrinsischen Eigenschaften des für die Zwischenschicht 4 verwendeten Poly-
20 mers selbst. Das Ausmaß der Polarität der Außenseite der Zwischenschicht 4 ist für die verschiedenen Materialien unterschiedlich, ist aber offenbar selbst für Polyvinylbutyral, das am stärksten wasserabweisende der untersuchten Zwischen-
25 schichtmaterialien, ausreichend, um eine Verringerung der Agglomerationsneigung nach Anlagerung der monomolekularen Tensid-Oberflächenschicht 1 auf der Zwischenschicht 4 zu ermöglichen. Das Tensid bewirkt daher bei allen untersuchten Zwischen-
30 schichtmaterialien eine Verringerung der Agglomerationsneigung im Vergleich zu einem Granulat ohne Tensidschicht. Die Wirkung der Tensidschicht ist allerdings am ausgeprägtesten bei den oberflächlich polaren Zwischenschichtmaterialien wie Polyvinylpyrrolidon oder Bellac; die Agglomerationsneigung einer Polyvinylbutyral-Oberfläche ist von sich aus be-
35 reits so gering, dass auch ohne Tensidschicht, bereits mit einer Struktur gemäß dem ersten Ausführungsbeispiel, die Agglomerationsneigung des Granulats ausreichend unterdrückt wird.

Ein Granulat mit Partikeln der in Fig. 3 gezeigten Struktur kann hergestellt werden, indem ein Ausgangspulver aus Keramik, Metall, Polymer oder einem Gemisch dieser Materialien in
5 einem Wirbelbett durch einen Heißluftstrom fluidisiert und eine Zeitlang mit einer fein zerstäubten Lösung des Zwischenschichtmaterials besprüht wird. Das Lösungsmittel verdunstet in dem Heißluftstrom in kürzester Zeit, so dass sich aus Tropfen, die auf die Partikel des Ausgangsmaterials treffen,
10 das gelöste Zwischenschichtmaterial niederschlägt und im Laufe der Behandlung einen geschlossenen Film bildet. Als Lösungsmittel für Polyvinylbutyral kommt, wie oben angegeben ein Alkohol oder Alkoholgemisch in Betracht. Polyvinylpyrrolidon und Bellac sind in basischen wässrigen Medien löslich,
15 vorzugsweise wird hier als Lösungsmittel eine Lösung von Ammoniak in Wasser verwendet, da diese Lösung gegenüber vielen anderen basischen wässrigen Lösungen den Vorteil hat, rückstandsfrei zu verdampfen.

20 Die Oberflächenschicht aus Tensid wird in analoger Weise wie die Zwischenschicht durch Besprühen der im Wirbelbett fluidisierten Partikel mit einer zweiten Lösung erzeugt, die eine wässrige Lösung des Tensids ist. Da Polyvinylbutyral in Wasser nicht löslich ist, wird eine daraus bestehende Zwischen-
25 schicht 4 in diesem zweiten Beschichtungsvorgang nicht angegriffen. Wenn die Zwischenschicht aus Polyvinylpyrrolidon besteht, das in schwachen Säuren und Basen löslich ist, so ist darauf zu achten, dass die Tensidlösung pH-neutral ist. Bei einer Zwischenschicht aus dem basisch löslichen Bellac darf
30 der pH der zweiten Lösung 9,5 nicht überschreiten.

Die Herstellung eines Gegenstandes aus dem so erhaltenen Material läuft im wesentlichen in gleicher Weise ab, wie oben mit Bezug auf Fig. 2 beschrieben; als Binderflüssigkeit wird
35 jeweils eine Flüssigkeit verwendet, die Oberflächen- und Zwischenschicht löst, also ein Alkohol im Fall einer Polyvinylbutyral-Zwischenschicht oder eine basische wässrige Lösung

wie etwa Ammoniaklösung im Falle von Zwischenschichten aus Polyvinylpyrrolidon oder Bellac.

Fig. 4 zeigt analog der Fig. 2 einen Schnitt durch eine
5 Schicht des erfindungsgemäßen Granulats nach Aufbringen der
Binderflüssigkeit auf den Bereich 3, in dem die Kerne 1' der
Granulatpartikel wieder durch Schraffur hervorgehoben sind.
Im Innern des Bereichs 3, wo durch die Binderflüssig-
keit Oberflächen- und Zwischenschichten der Partikel angelöst
10 worden sind, sind die Oberflächenschichten nicht mehr auszu-
machen, und die Zwischenschichten 4' sind an den Berührungs-
punkten zwischen den Partikeln verschmolzen. Am Rand des Be-
reichs 3, dort, wo keine Binderflüssigkeit hingelangt ist,
besteht die Oberflächenschicht 2 fort und verhindert eine Ag-
15 glomeration mit benachbarten Partikeln, so dass ein fertiger
Gegenstand mit präzise geformten, glatten Oberflächen erhalten
wird.

Patentansprüche

- 5 1. Granulat für 3D-Binderdruck,
welches aus mit einer Oberflächenschicht (2) versehenen
Partikeln besteht,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Oberflächenschicht (2) aus einem Polyvinylbuty-
10 ral besteht und eine unpolare Außenfläche aufweist.
2. Granulat nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Dicke der Oberflächenschicht etwa einer Monolage
15 der Monomere entspricht.
3. Granulat nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Dicke der Oberflächenschicht etwa 0,1 bis 10 %
20 des mittleren Radius der Partikel beträgt.
4. Verfahren zur Herstellung eines Granulats für 3D-Binder-
druck,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass auf Ausgangspartikel (1) eine Oberflächenschicht (2)
aus einem Polyvinylbutyral aufgebracht wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass
die Ausgangspartikel (1) mit einer Lösung in Kontakt ge-
30 bracht werden, die das Material der Oberflächenschicht

(2) in gelöster Form enthält, und durch Verdampfen des Lösungsmittels getrocknet werden.

6. 3D-Binderdruck-Verfahren

5 zum Herstellen eines Gegenstandes aus einem Granulat, welches aus mit einer Oberflächenschicht (2) versehenen Partikeln besteht, mit den Schritten:

- 10 - Ausbringen einer Schicht des Granulats auf eine Unterlage,
- Befeuchten vorgegebener Bereiche (3) der Schicht mit einer Binderflüssigkeit,
- Wiederholen dieser Schritte bis der Gegenstand gebildet ist,

15 d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,
dass ein Granulat mit unpolarer Oberfläche verwendet wird und
dass die Binderflüssigkeit unter Flüssigkeiten gewählt wird, in denen die Oberflächenschicht (2) der Partikel
20 des Granulats löslich ist.

7. 3D-Binderdruck-Verfahren nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein Granulat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 ver-
25 wendet wird.

8. 3D-Binderdruck-Verfahren nach Anspruch 6 oder 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Binderflüssigkeit in Ihrer Viskosität, insbeson-
30 dere durch Zugabe von höherwertigen Alkoholen, einstellbar gewählt wird.

9. Gegenstand aus miteinander verbundenen Granulatpartikeln,
dadurch gekennzeichnet, dass er aus einem Granulat nach
35 einem der Ansprüche 1 bis 3 oder in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8 erhalten ist.

Fig. 1

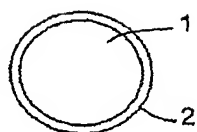


Fig. 2

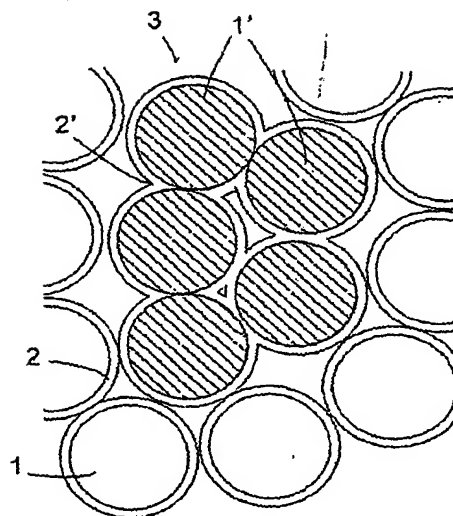


Fig. 3

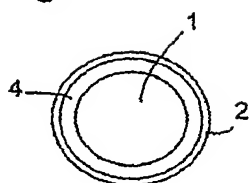
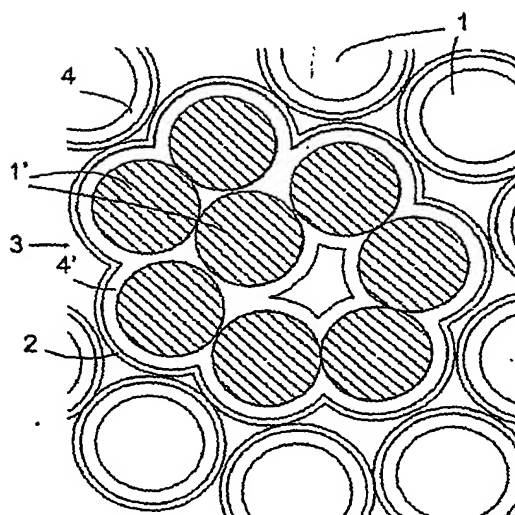


Fig. 4



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B29C67/00 B01J2/00 //B29K31/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 B29C B01J C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 897 745 A (MIKUNI KOGYO KK ;MATSUSHITA MITSUHIRO (JP)) 24 February 1999 (1999-02-24) paragraphs '0008!', '0012!', '0016! paragraph '0045! claims 1,2,78-80; figures 2,5,6	1,4,9
Y	US 5 902 441 A (BREDT JAMES F ET AL) 11 May 1999 (1999-05-11) cited in the application column 2, line 15 - line 38 column 3, line 45 - line 47 column 7, line 41 -column 8, line 14 --- -/--	1,4,6-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2003

Date of mailing of the international search report

03/11/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pierre, N

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>SOLUTIA INC: "Butvar, polyvinyl butyral resin, coatings performance materials, properties and uses" 'Online! 1999, SOLUTIA INC., USA XP002258293 20080 Retrieved from the Internet: <URL: www.coatings-solutia.com> 'retrieved on 2003-10-17! page 1 -page 20</p>	1,4,6-9
P,A	<p>WO 02 064354 A (VANTICO LTD ;ZHAO YONG (GB); PATEL RANJANA C (GB); PEACE RICHARD J) 22 August 2002 (2002-08-22) page 2, line 24 -page 3, line 5 page 7, line 22 -page 8, line 19 example 1</p>	6
A	<p>US 2002/016387 A1 (SHEN JIALIN) 7 February 2002 (2002-02-07) paragraph '0017! - paragraph '0018! paragraph '0026! - paragraph '0027! paragraph '0029! paragraph '0031! - paragraph '0035!</p>	1-9
A	<p>GB 1 025 694 A (NORTH AMERICAN AVIATION INC) 14 April 1966 (1966-04-14) page 1, line 10 - line 14 page 1, line 22 - line 31 page 3, line 45 -page 4, line 33 page 5, line 44 - line 54</p>	1-5

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0897745	A	24-02-1999	JP 10202082 A AU 1673797 A EP 0897745 A1 US 6210625 B1 JP 10258223 A WO 9730782 A1	04-08-1998 10-09-1997 24-02-1999 03-04-2001 29-09-1998 28-08-1997
US 5902441	A	11-05-1999	AT 211056 T DE 29724176 U1 DE 69709374 D1 DE 69709374 T2 EP 0925169 A1 HK 1019866 A1 JP 2000505737 T WO 9809798 A1 US 6416850 B1 US 6236460 B1 US 2002026982 A1	15-01-2002 13-04-2000 31-01-2002 20-06-2002 30-06-1999 04-10-2002 16-05-2000 12-03-1998 09-07-2002 22-05-2001 07-03-2002
WO 02064354	A	22-08-2002	WO 02064354 A1	22-08-2002
US 2002016387	A1	07-02-2002	DE 10026955 A1 EP 1163999 A2	13-12-2001 19-12-2001
GB 1025694	A	14-04-1966	DE 1234195 B FR 1353675 A	16-02-1967 28-02-1964

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B29C67/00 B01J2/00 //B29K31/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B29C B01J C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 897 745 A (MIKUNI KOGYO KK ;MATSUSHITA MITSUHIRO (JP)) 24. Februar 1999 (1999-02-24) Absätze '0008!', '0012!', '0016! Absatz '0045! Ansprüche 1,2,78-80; Abbildungen 2,5,6	1,4,9
Y	US 5 902 441 A (BREDT JAMES F ET AL) 11. Mai 1999 (1999-05-11) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 15 - Zeile 38 Spalte 3, Zeile 45 - Zeile 47 Spalte 7, Zeile 41 - Spalte 8, Zeile 14 -/-	1,4,6-9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Oktober 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/11/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Pierre, N

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	SOLUTIA INC: "Butvar, polyvinyl butyral resin, coatings performance materials, properties and uses" 'Online! 1999, SOLUTIA INC., USA XP002258293 20080 Gefunden im Internet: <URL: www.coatings-solutia.com> 'gefunden am 2003-10-17! Seite 1 -Seite 20	1,4,6-9
P,A	WO 02 064354 A (VANTICO LTD ;ZHAO YONG (GB); PATEL RANJANA C (GB); PEACE RICHARD J) 22. August 2002 (2002-08-22) Seite 2, Zeile 24 -Seite 3, Zeile 5 Seite 7, Zeile 22 -Seite 8, Zeile 19 Beispiel 1	6
A	US 2002/016387 A1 (SHEN JIALIN) 7. Februar 2002 (2002-02-07) Absatz '0017! - Absatz '0018! Absatz '0026! - Absatz '0027! Absatz '0029! Absatz '0031! - Absatz '0035!	1-9
A	GB 1 025 694 A (NORTH AMERICAN AVIATION INC) 14. April 1966 (1966-04-14) Seite 1, Zeile 10 - Zeile 14 Seite 1, Zeile 22 - Zeile 31 Seite 3, Zeile 45 -Seite 4, Zeile 33 Seite 5, Zeile 44 - Zeile 54	1-5

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0897745	A	24-02-1999	JP	10202082 A	04-08-1998
			AU	1673797 A	10-09-1997
			EP	0897745 A1	24-02-1999
			US	6210625 B1	03-04-2001
			JP	10258223 A	29-09-1998
			WO	9730782 A1	28-08-1997
US 5902441	A	11-05-1999	AT	211056 T	15-01-2002
			DE	29724176 U1	13-04-2000
			DE	69709374 D1	31-01-2002
			DE	69709374 T2	20-06-2002
			EP	0925169 A1	30-06-1999
			HK	1019866 A1	04-10-2002
			JP	2000505737 T	16-05-2000
			WO	9809798 A1	12-03-1998
			US	6416850 B1	09-07-2002
			US	6236460 B1	22-05-2001
			US	2002026982 A1	07-03-2002
WO 02064354	A	22-08-2002	WO	02064354 A1	22-08-2002
US 2002016387	A1	07-02-2002	DE	10026955 A1	13-12-2001
			EP	1163999 A2	19-12-2001
GB 1025694	A	14-04-1966	DE	1234195 B	16-02-1967
			FR	1353675 A	28-02-1964